



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
03.12.2003 Bulletin 2003/49

(51) Int Cl.⁷: **A61K 7/06**

(21) Numéro de dépôt: **03010664.5**

(22) Date de dépôt: **13.05.2003**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

(30) Priorité: **31.05.2002 FR 0206731**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Dubief, Claude**
78150 Le Chesnay (FR)
• **Restle, Serge**
95390 Saint-Prix (FR)
• **Giroud, Franck**
92110 Clichy (FR)

(74) Mandataire: **Le Blainvaux Bellegarde, Françoise**
L'OREAL - D.I.P.I.
25-29 Quai Aulagnier
92600 Asnières (FR)

(54) **Shampoings contenant au moins un copolymère séquencé amphiphile et au moins un polymère cationique ou amphotère**

(57) L'invention concerne une composition de lavage des matières kératiniques contenant, dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable,

- au moins un copolymère linéaire séquencé comprenant au moins un bloc hydrophobe et au moins un bloc hydrophile, à l'exclusion des copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des copolymères séquencés à motifs uréthane et des copolymères séquencés à motifs siloxane,

- au moins un polymère cationique ou amphotère, et
- au moins un agent tensioactif anionique associé à au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou au moins un agent tensioactif amphotère,

ainsi que l'utilisation d'une telle composition pour le lavage des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques.

Description

[0001] La présente invention concerne des compositions moussantes et détergentes, destinées à laver, conditionner et coiffer les cheveux, contenant l'association d'au moins un copolymère séquencé amphiphile et d'au moins un polymère cationique ou amphotère.

[0002] Les polymères cationiques sont, de loin, les composés les plus utilisés dans des shampoings pour faciliter le démêlage des cheveux humides et améliorer leur douceur après séchage. Ces polymères présentent toutefois un pouvoir coiffant médiocre et ne permettent pas de donner du corps au cheveux.

[0003] L'association de tels polymères cationiques conditionnants à des polymères fixants anioniques aboutit, certes, à une amélioration des performances de coiffage des shampoings (corps et maintien) mais modifie défavorablement le toucher des cheveux en les rendant secs et rêches.

[0004] L'utilisation de silicones ou d'un mélange de silicones et de polymères cationiques dans des shampoings coiffants assure un bon démêlage des cheveux, mais leur confère un toucher excessivement soyeux, non recherché pour de tels shampoings coiffants.

[0005] Les copolymères séquencés à blocs de silicone, utilisés seuls ou associés à des polymères cationiques, facilitent le démêlage et améliorent le pouvoir coiffant des shampoings, mais donnent également un toucher trop soyeux.

[0006] Les polyuréthanes à blocs polyester ou polyéther, éventuellement associés à des polymères cationiques filmogènes, induisent, quant à eux, un toucher cireux parfois collant.

[0007] Les copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sont pratiquement sans action bénéfique sur les cheveux.

[0008] La demanderesse a découvert, avec surprise, que l'utilisation d'un polymère cationique en association avec un copolymère séquencé linéaire, amphiphile, dans une base particulière pour shampoings permet d'obtenir des produits qui, à la fois, améliorent le démêlage des cheveux à l'état humide, donnent du corps aux cheveux séchés, facilitent la mise en forme de la coiffure et le maintien de celle-ci, sans altérer l'aspect lisse et brillant et le toucher agréable des cheveux traités.

[0009] La présente invention a par conséquent pour objet une composition de lavage des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, contenant, dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable,

- au moins un copolymère linéaire séquencé comprenant au moins un bloc hydrophobe et au moins un bloc hydrophile, à l'exclusion des copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des copolymères séquencés à motifs uréthane et des copolymères séquencés à motifs siloxane,
- au moins un polymère cationique ou amphotère, et
- au moins un agent tensioactif anionique associé à au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou au moins un agent tensioactif amphotère.

[0010] L'invention a en outre pour objet l'utilisation d'une telle composition pour le lavage des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques.

[0011] Les copolymères linéaires séquencés utilisables selon la présente invention sont des copolymères dits "amphiphiles", à savoir des copolymères comportant à la fois des blocs hydrophobes et des blocs hydrophiles.

[0012] On entend par blocs hydrophobes selon la présente invention des blocs comprenant au moins 75 % en moles de monomères insolubles dans l'eau et par blocs hydrophiles des blocs comprenant au moins 75 % en moles de monomères hydrosolubles.

[0013] Un monomère "hydrosoluble" au sens de la présente invention, est un monomère qui, lorsqu'on l'introduit dans de l'eau à une température de 25 °C et à une concentration en poids égale à 0,5 %, éventuellement neutralisé, permet l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70 %, de préférence d'au moins 80 %.

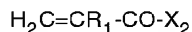
[0014] Les monomères hydrosolubles formant le ou les blocs hydrophiles des copolymères séquencés utilisés dans la présente invention peuvent être de nature anionique, non-ionique ou cationique et peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélange contenant deux ou plusieurs monomères différents.

[0015] On peut citer à titre d'exemples de monomères hydrosolubles anioniques, les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide crotonique et l'acide maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinyl-sulfonique et l'acide vinylphosphonique.

[0016] Les monomères hydrosolubles non-ioniques englobent, entre autres, l'acrylamide, les acrylamides N-alkylés en C₁₋₆ ou N,N-dialkylés en C₁₋₃, l'acrylate de polyéthylèneglycol, le méthacrylate de polyéthylèneglycol, le N-vinylacétamide, le N-méthyl-N-vinylacétamide, le N-vinylformamide, le N-méthyl-N-vinylformamide, les N-vinylactames

comportant un groupe cyclique de 4 à 9 atomes de carbone, l'alcool vinylique (copolymérisé sous forme d'acétate de vinyle puis hydrolysé), l'oxyde d'éthylène, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxypropyle.

[0017] Enfin, les monomères hydrosolubles cationiques englobent par exemple le chlorure de diméthylallylammonium, le chlorure de méthylvinylimidazolium, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, les halogénures de N-(alkyle en C₁₋₄)-4-vinylpyridinium tels que l'iodure de N-méthyl-4-vinylpyridinium, la vinylamine, les monomères de formule



dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

X₂ représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié en C₁₋₆ portant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire ou au moins un atome d'azote quaternaire, ou un groupe de formule NHR₂ ou de formule NR₂R₃ où R₂ et R₃ représentent indépendamment l'un de l'autre chacun un groupe hydrocarboné en C₁₋₆, linéaire ou ramifié, portant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire ou au moins un atome d'azote quaternaire.

[0018] Les monomères insolubles dans l'eau formant le ou les blocs hydrophobes des copolymères séquencés sont choisis de préférence parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène et ses dérivés alkylés comme le 4-butylstyrène, l' α -méthylstyrène et le vinyltoluène, les diènes tels que le butadiène et le 1,3-hexadiène, et les dérivés alkylés des diènes tels que l'isoprène et le diméthylbutadiène, le chloroprène, les acrylates d'alkyle en C₁₋₁₀, d'aryle en C₆₋₁₀ ou d'aralkyle en C₇₋₂₀ et les méthacrylates d'alkyle en C₁₋₁₀, d'aryle en C₆₋₁₀ ou d'aralkyle en C₇₋₂₀, comme par exemple les (meth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-butyle, de 2-éthylhexyle, de tert-butyle, d'isobornyle, de phényle ou de benzyle, l'acétate de vinyle, les vinyléthers de formule CH₂=CH-O-R et les allyléthers de formule CH₂=CH-CH₂-O-R où R représente un groupe alkyle en C₁₋₆, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, la caprolactone, l'éthylène, le propylène, les monomères vinyliques fluorés ou à chaîne perfluorée, tels que les acrylates et méthacrylates de fluoroalkyle ou les α -fluoroacrylates d'alkyle.

[0019] Comme indiqué ci-dessus à propos de la définition des blocs hydrophobes et hydrophiles des copolymères séquencés, les monomères insolubles dans l'eau et les monomères hydrosolubles représentent au moins 75 % en moles respectivement des blocs hydrophobes et hydrophiles. Autrement dit, chaque bloc hydrophobe peut comprendre jusqu'à 25 % en moles d'un ou de plusieurs monomères hydrosolubles. Cette proportion est de préférence au plus égale 10 % en moles et idéalement inférieure ou égale à 5 % en moles.

[0020] De manière analogue, chaque bloc hydrophile peut comprendre jusqu'à 25 % en moles, de préférence jusqu'à 10 % en moles, et idéalement jusqu'à 5 % en moles, d'un ou de plusieurs monomères insolubles dans l'eau.

[0021] Les copolymères linéaires séquencés utilisés englobent bien entendu également ceux dans lesquels les blocs hydrophiles et les blocs hydrophobes sont constitués exclusivement respectivement de monomères hydrosolubles et de monomères insolubles dans l'eau. Ces blocs peuvent être des blocs homopolymères ou des blocs copolymères renfermant deux ou plus de deux monomères différents du même type.

[0022] La masse moléculaire moyenne en nombre de chaque bloc, qu'il soit hydrophobe ou hydrophile, copolymère ou homopolymère, est de préférence comprise entre 500 et 100 000, en particulier entre 500 et 50 000, avec un indice de polydispersité (M_w/M_n) compris entre 1,01 et 3,0, de préférence entre 1,1 et 2,5.

[0023] Les copolymères linéaires séquencés amphiphiles utilisés dans la présente invention peuvent être

- des copolymères diblocs de formule AB,
- des copolymères triblocs de formule ABA ou BAB et
- des copolymères multiblocs comprenant, au moins deux blocs hydrophiles et au moins deux blocs hydrophobes disposés en alternance, chaque A représentant un bloc hydrophile et chaque B représentant un bloc hydrophobe, les blocs A d'un même polymère pouvant être identiques ou différents et les blocs B d'un même polymère pouvant être identiques ou différents.

[0024] On préfère en particulier des copolymères diblocs et des copolymères triblocs comportant un bloc central hydrophile et deux blocs latéraux hydrophobes.

[0025] Les shampooings de la présente invention contiennent de préférence les copolymères séquencés amphiphiles à l'état dissous ou finement dispersé, autrement dit ces polymères sont de préférence solubles ou finement dispersibles dans milieu cosmétiquement acceptable.

Par "soluble" ou "finement dispersible" dans un milieu donné, on entend dans la présente demande, des polymères qui, introduits dans un tel milieu à une température de 25°C, éventuellement neutralisés, et à une concentration en poids égale à 0,1 %, permettent l'obtention d'une solution ou suspension macroscopiquement homogène et trans-

parente ou translucide, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%.

[0026] Les copolymères linéaires séquencés sont de préférence hydrosolubles, éventuellement sous forme neutralisée.

5 **[0027]** La concentration des copolymères linéaires séquencés dans les shampoings de la présente invention est de préférence comprise entre 0,01 et 20 %, en particulier entre 0,1 à 5 %, rapportée au poids total de la composition de lavage.

10 **[0028]** Les polymères blocs de l'invention peuvent être préparés par les procédés de synthèse classiquement utilisés pour obtenir des polymères blocs. On peut citer par exemple les polymérisations anionique ou cationique, et la polymérisation radicalaire contrôlée (voir "*New Method of Polymer Synthesis*", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou Trends Polym. Sci. 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), qui peut être mise en oeuvre suivant différents procédés comme par exemple la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (*Atom Transfert Radical Polymerization* ou ATRP) (voir JACS, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski *et al.*), la méthode des radicaux tels que les nitroxydes (Georges *et al.*, Macromolecules, 1993, 26, 2987).

15 On peut aussi utiliser ces procédés pour obtenir un seul des deux types de blocs du polymère de l'invention, l'autre bloc étant introduit dans le polymère final par l'intermédiaire de l'amorceur utilisé ou bien par réaction de couplage entre les blocs hydrophiles et hydrophobes.

20 Les polymères cationiques ou amphotères utilisés, conformément à l'invention, en association avec les copolymères séquencés amphiphiles décrits ci-dessus peuvent être des polymères synthétiques ou des polymères obtenus par modification chimique de polysaccharides.

[0029] Les polymères cationiques sont choisis par exemple parmi ceux décrits dans les demandes de brevet EP 0 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596 et FR 2 519 863.

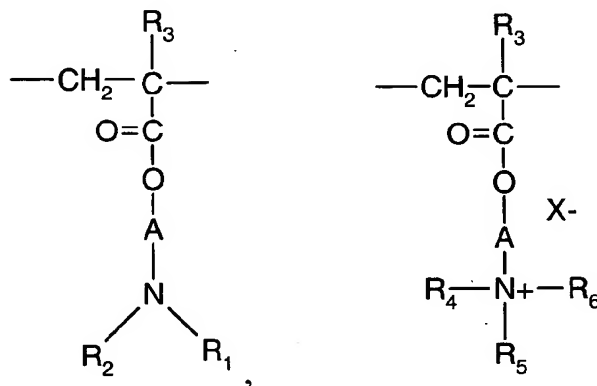
25 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires qui font partie de la chaîne macromoléculaire principale, ou bien sont portés par des groupes latéraux directement reliés à celle-ci.

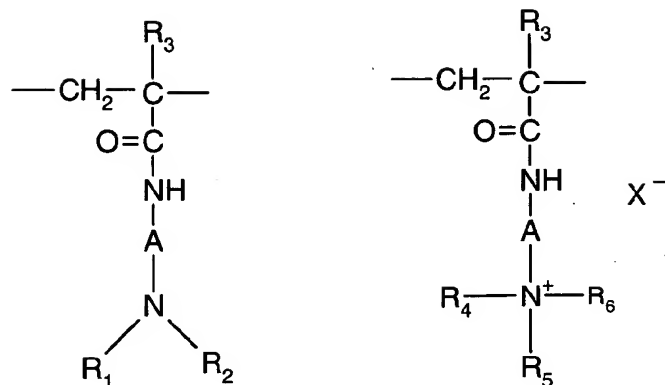
Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Il s'agit de produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans les compositions de la présente invention, sont ceux décrits dans les brevets FR 2 505 348 et FR 2 542 997.

30 **[0030]** Parmi les polymères cationiques synthétiques, on peut citer en particulier les familles suivantes :

(1) les homopolymères ou copolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques à fonctions amine, comportant des motifs de formules suivantes:





dans lesquelles:

R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle, et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou éthyle;

X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure comme le chlorure ou le bromure.

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par des groupes alkyle inférieur en C_{1-4} , des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

Parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer en particulier :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC® par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINAQUAT® P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN® par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination GAFQUAT® par la société ISP comme, par exemple, GAFQUAT® 734 ou GAFQUAT® 755, ou bien les produits dénommés COPOLYMER 845, 958 et 937. Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets FR 2 077 143 et FR 2 393 573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/ vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX® VC 713 par la société ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl-diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE® CC 10 par ISP, et
- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé, tels que le produit vendu sous la dénomination GAFQUAT® HS 100 par la société ISP.

(2) Les polymères formés de motifs pipérazinyle et de groupes alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement interrompue par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques

ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2 162 025 et FR 2 280 361.

(3) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé, l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide. Ces polyaminoamides peuvent être alkylés ou, s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2 252 840 et FR 2 368 508.

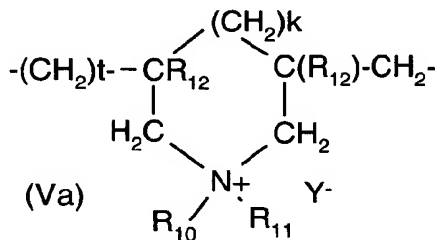
(4) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes-polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alkylation par des agents bifonctionnels. On peut citer, par exemple, les polymères acide adipique/diakylaminohydroxyalkyl-dialkylènetriamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence un groupe méthyle, éthyle ou propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 1 583 363.

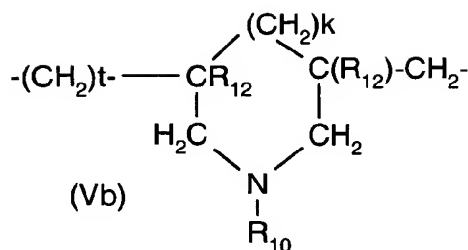
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl-diéthylène-triamine vendus sous la dénomination Cartaretine® F, F4 ou F8 par la société Sandoz.

(5) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire de la polyalkylène-polyamine à l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8:1 et 1,4:1. Le polyaminoamide résultant de cette réaction est ensuite amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets US 3 227 615 et US 2 961 347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination Hercosett® 57 par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de PD 170 ou Delsette® 101 par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl-diéthylène-triamine.

(6) Les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammmonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant, comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant aux formules (Va) ou (Vb) :





dans lesquelles

k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;

R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

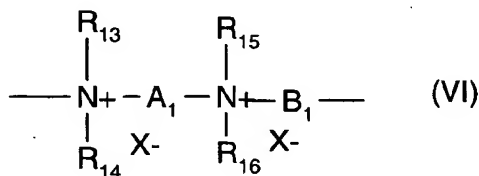
R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle en C₁₋₅, un groupement amidoalkyle inférieur en C_{1-C₄}, ou bien R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;

Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition 2 190 406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallyl-ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT® 100 par la société NALCO (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination MERQUAT® 550.

(7) Les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (VI) :



dans laquelle :

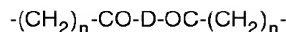
R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des groupes aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des groupes hydroxyalkyle aliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, forment avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un groupe alkyle en C₁₋₆, linéaire ou ramifié, substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₇-D ou -CO-NH-R₁₇-D où R₁₇ est un groupe alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

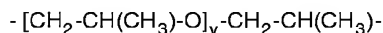
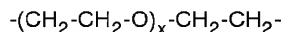
A₁, R₁₃ et R₁₅ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre, si A₁ désigne un groupe alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement :

EP 1 366 741 A1



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$, où Z désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule $-NH-Y-NH-$, où Y désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le groupe divalent $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;

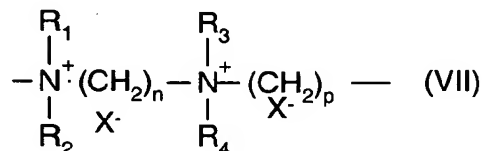
d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$.

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets FR 2 320 330, FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434 et FR 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, US 2 375 853, US 2 388 614, US 2 454 547, US 3 206 462, US 2 261 002, US 2 271 378, US 3 874 870, US 4 001 432, US 3 929 990, US 3 966 904, US 4 005 193, US 4 025 617, US 4 025 627, US 4 025 653, US 4 026 945 et US 4 027 020.

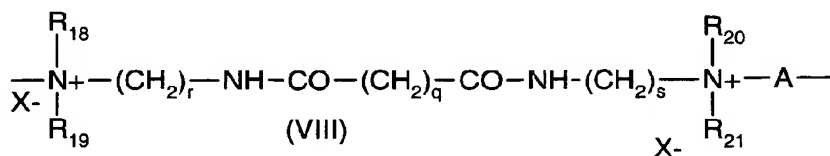
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un groupe alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (VII) particulièrement préféré est celui pour lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupe méthyle et $n=3$, $p=6$ et $X=Cl$, dénommé chlorure d'hexadiméthrine (CTFA).

(8) Les polymères de polyammonium quaternaire, constitués de motifs de formule (VIII) :



dans laquelle :

R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$, où p est égal à 0 ou à un

nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X⁻ désigne un anion tel qu'un halogénure,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut citer parmi ceux-ci, par exemple, les produits Mirapol® A 15, Mirapol® AD1, Mirapol® AZ1 et Mirapol® 175 vendus par la société Miranol.

(9) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que, par exemple, les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F. On peut citer notamment les copolymères de vinylpyrrolidone et de chlorure de méthylvinylimidazolium.

(10) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencées sous le nom de POLYETHYLENE-GLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE dans le dictionnaire CTFA.

(11) Les polymères réticulés ou non réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁₋₄) trialkyl(C₁₋₄) ammonium, tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène-bisacrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de SALCARE® SC 92 par la Société CIBA. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de SALCARE® SC 95 et SALCARE® SC 96 par la Société CIBA.

[0031] Les polymères cationiques polysaccharidiques englobent par exemple les familles suivantes :

(1) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet FR 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société AMERCHOL. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(2) Les dérivés cationiques de la cellulose tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthyldiallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination Celquat® L 200 et Celquat® H 100 par la Société National Starch.

(3) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307, tels que les gommes de guar cationiques par exemple contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise, par exemple, des gommes de guar modifiées par un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C 15, JAGUAR® C 17 ou JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

(4) les chitosanes et leurs sels tels que l'acétate, le lactate, le glutamate, le gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane.

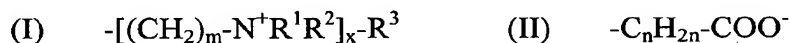
Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5 % en poids commercialisé sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD par la société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone-carboxylate de chitosane vendu sous la dénomination KYTAMER® PC par la société AMERCHOL.

[0032] Les polymères amphotères synthétiques englobent notamment :

- (1) les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acide acrylique, commercialisés par exemple sous les dénominations Merquat® 280 et Merquat® 295 par la société NALCO ;
- (2) les terpolymères de chlorure de diméthylallylammonium, d'acrylamide et d'acide acrylique, commercialisés par exemple sous la dénomination Merquat® Plus 3330 par la société NALCO ;
- (3) les terpolymères de chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium, d'acrylamide et d'acide 2-amidopropane-sulfonique, commercialisés par exemple sous la dénomination Bozequat® 4000 par la société Hoechst, et
- (4) les terpolymères de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique, commercialisés par exemple sous la dénomination Merquat® 2001 par la société NALCO.

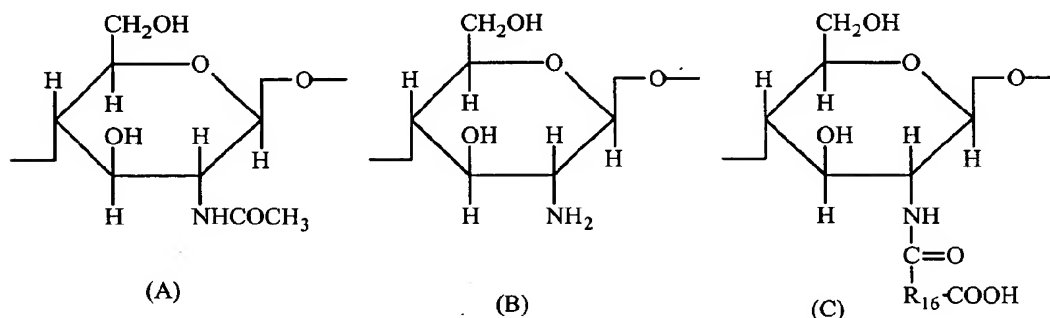
[0033] Les polymères amphotères dérivés de polysaccharides englobent par exemple les familles suivantes :

- (1) les gommages de guar portant à la fois des groupes cationiques tels que amine primaire, secondaire ou tertiaire, ammonium, sulfonium ou phosphonium, et des groupes anioniques tels que carboxyle, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate, préparées conformément au procédé décrit dans la demande de brevet EP 0 943 627 ;
- (2) les dérivés amphotères d'éthers de cellulose, décrits dans la demande internationale WO 90/03779, comprenant en moyenne, par motif de glucose, au moins 0,1 groupe à fonction amine ou ammonium de formule (I) ci-dessous, et au moins 0,1 groupe à fonction carboxyle de formule (II) ci-dessous :

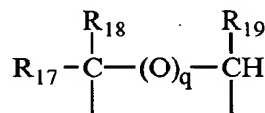


dans lesquelles $m = 2 - 4$, $n = 1 - 3$, $x = 0 - 3$, R^1 et R^2 représentent chacun un groupe alkyle en C_{1-4} , R^3 représente un groupe $-(CH_2)_m-NR^1R^2$ ou $-(CH_2)_m-N^+R^1R^2R^4$ où R^4 représente un groupe alkyle en C_{1-4} ou un groupe $-C_nH_{2n}-COO^-$;

- (3) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs répondant aux formules suivantes :



le motif (A) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (B) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (C) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (C), R_{16} représente un groupe de formule :



dans laquelle si $q = 0$, R_{17} , R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un

reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q = 1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

(4) Les polymères obtenus par N-carboxylation du chitosane tels que le N-carboxyméthylchitosane ou le N-carboxybutylchitosane vendu sous la dénomination EVALSAN® par la société JAN DEKKER.

[0034] Les polymères cationiques ou amphotères de l'invention sont de préférence filmogènes.

[0035] Les polymères cationiques ou amphotères sont généralement présents dans les shampoings de la présente invention en une concentration allant de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

[0036] L'association des deux types de polymères essentiels pour la présente invention décrits ci-dessus (copolymère séquencé + polymère cationique ou amphotère), se trouve dans une base pour shampoings spécifique contenant l'association d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou d'au moins un agent tensioactif amphotère.

[0037] Les agents tensioactifs anioniques, non-ioniques et amphotères utilisables dans les compositions de lavage de la présente invention sont connus et couramment utilisés dans le domaine cosmétique.

[0038] Comme agents tensioactifs anioniques utilisables dans la présente invention, on peut notamment mentionner les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des types suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérider-sulfates ; les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α -oléfine-sulfonates, les paraffme-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates et les acylglutamates, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle.

On peut également utiliser les monoesters d'alkyle en C_{6-24} et d'acides polyglycoside-dicarboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone.

Un autre groupe d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans les compositions de la présente invention est celui des acyl-lactylates dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

En outre, on peut encore citer les acides alkyl-D-galactoside-uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C_{6-24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl (C_{6-24})aryl (C_{6-24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl (C_{6-24})amidoéther-carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

[0039] On utilise de préférence les alkylsulfates, les alkyléthersulfates et les alkyléthercarboxylates, et leurs mélanges, en particulier sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium, d'amine ou d'aminoalcool.

[0040] Les agents tensioactifs amphotères, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl (C_{8-20})bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C_{8-20})amidoalkyl (C_{6-8})-bétaïnes ou les alkyl (C_{8-20})amidoalkyl (C_{6-8})sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL®, tels que décrits dans les brevets US 2 528 378 et US 2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3^{ème} édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinate et Amphocarboxypropionate de structures respectives (1) et (2) :



dans laquelle :

R_a représente un groupe alkyle dérivé d'un acide $R_a - \text{COOH}$ présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et
 R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
 et



dans laquelle:

- 10 B représente $-CH_2CH_2OX'$,
 C représente $-(CH_2)_z-Y'$, avec $z = 1$ ou 2 ,
 X' représente le groupe $-CH_2CH_2-COOH$ ou un atome d'hydrogène,
 Y' représente $-COOH$ ou le groupe $-CH_2-CHOH-SO_3H$,
 15 R_a' représente un groupe alkyle d'un acide $R_a'-COOH$ présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

Parmi les tensioactifs amphotères, on utilise de préférence les (alkyle en C_{8-20})-bêtaïnes, les (alkyle en C_{8-20})-amido(alkyle en C_{6-8})bêtaïnes, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges.

[0041] Les tensioactifs non-ioniques utilisables dans les compositions de la présente invention sont des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C_{1-20})phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30.

On peut également citer les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4, les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les (alkyle en C_{6-24})polyglycosides, les dérivés de N-(alkyle en C_{6-24})glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'(alkyle en C_{10-14})amines ou les oxydes de N-(acyle en C_{10-14})-aminopropylmorpholine.

Parmi les tensioactifs non-ioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les (alkyle en C_{6-24})polyglycosides.

[0042] La quantité d'agents tensioactifs anioniques est de préférence comprise entre 3 % et 35 % en poids, en particulier entre 5 % et 25 % en poids, rapportée au poids total de la composition cosmétique.

[0043] La quantité totale d'agents tensioactifs amphotères et/ou non ioniques, est de préférence comprise entre 0,5 et 30 %, et en particulier entre 1 et 20 % rapportée au poids total de la composition.

[0044] Le pH des compositions de lavage de la présente invention est de préférence compris entre 2 et 11, et en particulier entre 3 et 10.

45 [0045] Le milieu liquide des compositions de l'invention est aqueux ou hydroalcoolique, c'est-à-dire que, dans ce dernier cas, les compositions contiennent en plus d'une phase aqueuse, un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs tels que l'éthanol ou l'isopropanol, et les polyols tels que le glycérol, le propylèneglycol et les polyéthylèneglycols.

50 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des principes actifs cosmétiques ou des additifs de formulation tels que des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, des épaississants non polymériques comme des acides ou des électrolytes, des agents tensioactifs cationiques, des agents nacrants, des agents opacifiants, des colorants ou pigments, des parfums, des huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, des silicones solubles, dispersibles ou insolubles, des cires dont les céramides, des vitamines, des filtres UV, des agents anti-radicalaires, des agents plastifiants, des agents conservateurs ou des agents de stabilisation du pH.

L'homme de métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés intéressantes des compositions de lavage des fibres kératiniques de la présente invention.

[0046] Les compositions de l'invention peuvent éventuellement se présenter sous forme aérosol.

[0047] L'invention est illustrée à l'aide des exemples suivants.

Exemple 1

[0048] On a préparé les deux shampoings A et B suivants :

| | Shampooing A | Shampooing B |
|--|--------------|--------------|
| Lauryléthersulfate de sodium (2OE) | 17 % m.a. | 17 % m.a. |
| Cocobétaine | 2,5 % m.a. | 2,5 % m.a. |
| JR 400 ^{a)} | 0,25 % | 0,5 % |
| Copolymère séquencé cationique ^{b)} | 0,25 % | - |
| Eau | q.s.p. 100 % | q.s.p. 100 % |

a) éther de cellulose à groupes ammonium quaternaire commercialisé par la société Amerchol,

b) copolymère séquencé cationique formé d'un bloc polystyrène et d'un bloc de poly(iodure de N-méthyl-4-vinylpyridinium) commercialisé par la société Polymer Source, Inc (dibloc polystyrène(18600g/mole)-poly(iodure de N-méthyl-4-vinylpyridinium)(131300 g/mole)).

m.a. = matière active

[0049] On lave des mèches de cheveux naturels avec chacun des shampoings ci-dessus et on les soumet, après séchage, à une évaluation par dix experts. Neuf experts sur dix trouvent que la mèche lavée avec le shampooing A, selon l'invention, a un toucher plus lisse et présente plus de corps que la mèche lavée avec le shampooing B selon l'état de la technique.

Exemple 2 :

[0050] On a préparé le shampooing de composition suivante :

| Lauryléthersulfate de sodium (2OE) | 17 % m.a. |
|---|--------------|
| Cocobétaine | 2,5 % m.a. |
| JR 400 ^{a)} | 0,25 % |
| Copolymère séquencé anionique ^{b)} | 0,25 % |
| Eau | q.s.p. 100 % |

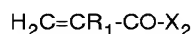
b) polystyrène-b-acide polyacrylique, 2000 g/mole PS, 10500 g/mole PAA, commercialisé sous la référence P2476-SANa par la société "Polymer Source Inc."

[0051] La composition a les mêmes effets que ceux de la composition A de l'exemple 1.

Revendications

- Composition de lavage des matières kératiniques, de préférence des fibres kératiniques contenant, dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable,
 - au moins un copolymère linéaire séquencé comprenant au moins un bloc hydrophobe et au moins un bloc hydrophile, à l'exclusion des copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des copolymères séquencés à motifs uréthane et des copolymères séquencés à motifs siloxane,
 - au moins un polymère, cationique ou amphotère, et
 - au moins un agent tensioactif anionique associé à au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou au moins un agent tensioactif amphotère.
- Composition de lavage selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** le copolymère linéaire séquencé, éventuellement neutralisé, est dissous ou finement dispersé dans le milieu aqueux ou hydroalcoolique.

3. Composition de lavage selon la revendication 2, **caractérisée par le fait que** le copolymère linéaire séquencé, éventuellement neutralisé, est soluble dans l'eau.
- 5 4. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le ou les blocs hydrophiles du copolymère linéaire séquencé sont formés de monomères hydrosolubles choisis parmi les monomères hydrosolubles anioniques, les monomères hydrosolubles non-ioniques, les monomères hydrosolubles cationiques ou un mélange de ceux-ci.
- 10 5. Composition de lavage selon la revendication 4, **caractérisée par le fait que** les monomères hydrosolubles anioniques sont choisis parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylsulfonique et l'acide vinylphosphonique.
- 15 6. Composition de lavage selon la revendication 4, **caractérisée par le fait que** les monomères hydrosolubles non-ioniques sont choisis parmi l'acrylamide, les acrylamides N-alkylés en C₁₋₆ ou N,N-dialkylés en C₁₋₃, l'acrylate de polyéthylèneglycol, le méthacrylate de polyéthylèneglycol, le N-vinylacétamide, le N-méthyl-N-vinylacétamide, le N-vinylformamide, le N-méthyl-N-vinylformamide, les N-vinylactames comportant un groupe cyclique de 4 à 9 atomes de carbone, l'alcool vinylique, l'oxyde d'éthylène, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxypropyle.
- 20 7. Composition de lavage selon la revendication 4, **caractérisée par le fait que** les monomères hydrosolubles cationiques sont choisis parmi le chlorure de diméthylallylammonium, le chlorure de méthylvinylimidazolium, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, les halogénures de N-(alkyle en C₁₋₄)-4-vinylpyridinium, la vinylamine, les monomères de formule



dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

30 X₂ représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié en C₁₋₆ portant au moins une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou au moins un atome d'azote quaternaire, ou un groupe de formule NHR₂ ou de formule NR₂R₃ où R₂ et R₃ représentent indépendamment l'un de l'autre chacun un groupe hydrocarboné en C₁₋₆, linéaire ou ramifié, portant au moins une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou au moins un atome d'azote quaternaire.

- 35 8. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le bloc hydrophobe est formé de monomères insolubles dans l'eau, choisis parmi les monomères vinylaromatiques, les diènes et les dérivés alkylés des diènes, le chloroprène, les acrylates d'alkyle en C₁₋₁₀, d'aryle en C₆₋₁₀ ou d'aralkyle en C₇₋₂₀, les méthacrylates d'alkyle en C₁₋₁₀, d'aryle en C₆₋₁₀ ou d'aralkyle en C₇₋₂₀, l'acétate de vinyle, 40 les vinyléthers de formule CH₂=CH-O-R et les allyléthers de formule CH₂=CH-CH₂-O-R où R représente un groupe alkyle en C₁₋₆, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, la caprolactone, l'éthylène, le propylène et les monomères vinyliques fluorés ou à chaîne perfluorée.
- 45 9. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le bloc hydrophile contient jusqu'à 25 % en moles, de préférence jusqu'à 10 % en moles, et idéalement jusqu'à 5 % en moles, d'un ou de plusieurs monomères insolubles dans l'eau selon la revendication 8.
- 50 10. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le bloc hydrophobe contient jusqu'à 25 % en moles, de préférence jusqu'à 10 % en moles, et idéalement jusqu'à 5 % en moles, d'un ou de plusieurs monomères hydrosolubles selon l'une quelconque des revendications 4 à 7.
- 55 11. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le copolymère séquencé est présent en une concentration allant de 0,01 à 20 %, de préférence de 0,1 à 5 %, rapportée au poids total de la composition de lavage.
12. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère cationique ou amphotère est un polymère synthétique ou un polymère obtenu par modification chimique de polysaccharides.

13. Composition de lavage selon la revendication 12, **caractérisée par le fait que** le polymère cationique est choisi parmi les homopolymères ou copolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques à fonction aminée, les polymères à motifs pipérazinyle et à motifs alkylène ou hydroxyalkylène, les polyaminoamides solubles dans l'eau, les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammonium, les polymères de diammonium quaternaire, les polymères de polyammonium quaternaire, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyamines, les polymères réticulés ou non-réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁₋₄)trialkyl(C₁₋₄)ammonium, les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire, les dérivés cationiques de cellulose, les gommes de guar cationiques et les chitosanes cationiques.
14. Composition de lavage selon la revendication 12, **caractérisée par le fait que** le polymère amphotère est choisi parmi les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acide acrylique, les terpolymères de chlorure de diméthylallylammonium, d'acrylamide et d'acide acrylique, les terpolymères de chlorure d'acrylamidopropyl-triméthylammonium, d'acrylamide et d'acide 2-amidopropanesulfonique, les terpolymères de chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique, les gommes de guar portant à la fois des groupes cationiques tels qu'amine primaire, secondaire ou tertiaire, ammonium, sulfonium ou phosphonium, et des groupes anioniques tels que carboxyle, sulfonate, sulfate, phosphaté ou phosphonate, les dérivés amphotères d'éthers de cellulose et des chitosanes à groupes carboxyle.
15. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les polymères cationiques ou amphotères sont des polymères filmogènes.
16. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère cationique ou amphotère est présent en une concentration allant de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, rapportée au poids total de la composition de lavage.
17. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le ou les agents tensioactifs anioniques sont choisis parmi les alkylsulfates, les alkyléthersulfates et les alkyléther-carboxylates, et leurs mélanges, en particulier sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium, d'amine ou d'aminoalcool.
18. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la concentration d'agents tensioactifs anioniques est comprise entre 3 et 35 % en poids, de préférence entre 5 et 25 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
19. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'agent tensioactif non-ionique est un (alkyle en C₆₋₂₄)-polyglycoside.
20. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'agent tensioactif amphotère est choisi parmi les (alkyle en C₈₋₂₀)-bêtaïnes, les (alkyle en C₈₋₂₀)-amido(alkyle en C₆₋₈)bêtaïnes, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges.
21. Composition de lavage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la quantité totale d'agents tensioactifs amphotères et/ou non ioniques est comprise entre 0,5 et 30 %, et en particulier entre 1 et 20 %, rapportée au poids total de la composition.
22. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage des matières kératiniques, de préférence des fibres kératiniques.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 01 0664

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) |
| Y | WO 01 96429 A (NOVEON IP HOLDINGS CORP) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * page 57, ligne 10 - page 58; tableau 11 * * page 5, ligne 15 - page 6, ligne 22 * --- | 1-22 | A61K7/06 |
| Y | FR 2 709 954 A (OREAL) 24 mars 1995 (1995-03-24) * page 2, ligne 10 - ligne 33 * --- | 1-22 | |
| A | US 3 907 984 A (CALVERT ANTHONY J ET AL) 23 septembre 1975 (1975-09-23) * colonne 1, ligne 64 - colonne 4, ligne 31 * --- | 1-22 | |
| A | EP 0 494 022 A (OREAL) 8 juillet 1992 (1992-07-08) * le document en entier * --- | 1-22 | |
| A | EP 1 092 420 A (OREAL) 18 avril 2001 (2001-04-18) * le document en entier * ----- | 1-22 | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
| | | | A61K |
| Lieu de la recherche | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| MUNICH | | 11 juin 2003 | Romano-Götsch, R |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (PO4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 01 0664

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-06-2003

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 0196429 | A | 20-12-2001 | US 6410005 B1 | 25-06-2002 |
| | | | AU 5632000 A | 24-12-2001 |
| | | | BR 0015897 A | 06-05-2003 |
| | | | CZ 20030133 A3 | 16-04-2003 |
| | | | EP 1290050 A1 | 12-03-2003 |
| | | | WO 0196429 A1 | 20-12-2001 |
| FR 2709954 | A | 24-03-1995 | FR 2709954 A1 | 24-03-1995 |
| US 3907984 | A | 23-09-1975 | GB 1425228 A | 18-02-1976 |
| | | | CA 1044599 A1 | 19-12-1978 |
| | | | DE 2406794 A1 | 29-08-1974 |
| | | | FR 2216988 A1 | 06-09-1974 |
| | | | ZA 7400797 A | 24-12-1974 |
| EP 0494022 | A | 08-07-1992 | FR 2671088 A1 | 03-07-1992 |
| | | | AT 159036 T | 15-10-1997 |
| | | | CA 2058543 A1 | 28-06-1992 |
| | | | DE 69127886 D1 | 13-11-1997 |
| | | | DE 69127886 T2 | 05-03-1998 |
| | | | EP 0494022 A1 | 08-07-1992 |
| | | | ES 2109261 T3 | 16-01-1998 |
| | | | JP 3207228 B2 | 10-09-2001 |
| | | | JP 5093018 A | 16-04-1993 |
| | | | US 5324765 A | 28-06-1994 |
| EP 1092420 | A | 18-04-2001 | FR 2798853 A1 | 30-03-2001 |
| | | | EP 1092420 A1 | 18-04-2001 |
| | | | JP 2001233745 A | 28-08-2001 |
| | | | US 6403542 B1 | 11-06-2002 |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82